

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010368871

WPI Acc No: 1995-270232/199536

XRAM Acc No: C95-122439

**Non-porous polymers with a bi-continuous structure - by  
photopolymerisation of a micro-emulsion contg. hydrophilic monomers in  
the aq. phase and hydrophobic monomers in the oil phase**

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN )

Inventor: LU Y; YOUNG C I

Number of Countries: 003 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19501920	A1	19950803	DE 1001920	A	19950123	199536 B
JP 7224105	A	19950822	JP 9524577	A	19950120	199542
US 5521229	A	19960528	US 94189060	A	19940128	199627
			US 95495147	A	19950627	
US 5624973	A	19970429	US 94189060	A	19940128	199723
			US 95453960	A	19950530	

Priority Applications (No Type Date): US 94189060 A 19940128; US 95495147 A  
19950627; US 95453960 A 19950530

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19501920	A1	24		C08F-002/22	
JP 7224105	A	19		C08F-002/48	
US 5521229	A	18		C08J-003/28	Cont of application US 94189060
US 5624973	A	16		C08J-003/28	Div ex application US 94189060

Abstract (Basic): DE 19501920 A

A polymer composite with a largely non-porous, bi-continuous structure (I) contains a photoinitiated polymerisation prod. of a micro-emulsion (II) with an aq. phase and an oil phase. Micro-emulsion (II) contains (a) 2-40 wt.% water, (b) 2-60 wt.% radically copolymerisable, unsatd. polar cpds., i.e. (i) oil-insol. polar monomers, (ii) oil-insol., water-soluble or oil-soluble polar oligomers, (iii) monomers which are both water and oil-soluble, or (iv) mixts. thereof, (c) 15-85 wt.% hydrophobic unsatd. monomers, (d) 5-70 wt.% surfactant, i.e. (i) non-copolymerisable non-ionic, cationic and/or anionic surfactants, (ii) copolymerisable unsatd. surfactants of the 3 above types, or (iii) both (i) and (ii), and (e) 0.01-5 pts. wt. lipophilic photoinitiator (w.r.t. total a + b + c + d). Also claimed is a micro-emulsion (II) with (a) an aq. phase contg. water, unsatd. polar monomer(s) or oligomer(s), and opt. water-sol. radical polymerisation initiator, thermal polymerisation initiator, water-sol. additives, unreactive polar oligomers and auxiliary solvents, (b) an organic phase contg. hydrophobic unsatd. monomers, polar (co)monomers, and opt. lipophilic initiators (2 possible types as above), crosslinkers, chain transfer agents, unreactive polar oligomers and oil-soluble additives, and (c) a surfactant. Also claimed is a process for the prodn. of (II), by making mixts. (a) and (b) as above, and stirring (a) into (b) under inert atmos. in the presence of (c). Also claimed is a process for the prodn. of (I) by irradiating the above micro-emulsion (II); pref., the irradiated material is then heated and further treated to remove all residual water. The anhydrous composite material thus obtd. is also claimed.

USE - Used in applications requiring the properties of both the hydrophilic and the hydrophobic polymer components, e.g. 'breathing' films with very good water vapour permeability and low permeability to water and bacteria, electrically conductive adhesives etc.

ADVANTAGE - Enables the prodn. of a solid, non-porous, bi-continuous polymer material contg. both hydrophilic and hydrophobic components.

Dwg. 0/5

Abstract (Equivalent): US 5624973 A

A microemulsion comprises: (a) an aqueous phase comprising: (i)

water; (ii) at least one free-radically polymerisable ethylenically-unsaturated polar oligomer; (iii) optional water-soluble free-radical photopolymerisation initiator; (iv) optional water-soluble free-radical thermal polymerization initiator; (v) optional water soluble additives; (vi) optional nonreactive polar oligomers; and (vii) optional cosolvents; (b) an organic phase comprising: (i) hydrophobic free-radically polymerisable ethylenically-unsaturated monomers, (ii) polar (co)polymerisable species, (iii) lipophilic free-radical photopolymerisation initiator, (iv) optional lipophilic thermal free-radical polymerization initiator, (v) optional crosslinking agents, (vi) optional chain transfer agents, (vii) optional nonreactive polar oligomers, and (viii) optional oil-soluble additives; and (c) a surfactant.

Dwg. 0/5

US 5521229 A

A polymer composite having a nonporous bicontinuous structure . comprises a photoinitiated polymerisation prod. of a microemulsion having an aq. phase and an oil phase, the microemulsion comprising (a) 2-40 wt.% water; (b) 2-60 wt.% free-radically copolymerisable ethylenically-unsatd. polar species selected from (i) a polar free-radically (co)polymerisable oligomer which is oil insol. or water soluble and oil soluble; (ii) a oil-insol., water soluble free-radically (co)polymerisable polar monomer; (iii) a free-radically (co)polymerisable monomer which is both water soluble and oil soluble; (iv) mixts of it; (c) 15-85 wt.% hydrophobic free-radically copolymerisable ethylenically-unsatd. monomer; (d) 5-70 wt.% of a surfactant selected from (i) nonionic surfactants, cationic surfactants, anionic surfactants and mixts., where the surfactants are not copolymerisable with the polar species of element (b) and the monomer of element (c), (ii) ethylenically-unsatd. nonionic surfactants, cationic surfactants, anionic surfactants and mixts of it which are copolymerisable with the species of element (b) and monomer of element (c), (iii) both (i) and (ii); where the percentages of (a), (b), (c) and (d) are each based upon the total wt. of the microemulsion; and (e) 0.01-5 pts. wt. of a lipophilic photoinitiator, where the amt. of the photoinitiator is based on the total wt. of elements (a)-(d); and where the photoinitiated polymerisation prod. has a bicontinuous structure that is nonporous such that pores or open spaces in the composite do not exist on a level greater than 0.1 micron dia..

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-224105

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08F 2/48

識別記号

MDJ

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全19頁)

(21)出願番号 特願平7-24577

(22)出願日 平成7年(1995)1月20日

(31)優先権主張番号 189060

(32)優先日 1994年1月28日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニュフ  
ァクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)

(72)発明者 ル インーユー

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子複合材料及びマイクロエマルジョン並びにそれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】 親水性ポリマーと疎水性ポリマーの両方のバルク特性が同時に発揮される非孔質高分子複合材料を提供すること。

【構成】 本発明の高分子複合材料は、一方が親水性ポリマーで、他方が疎水性ポリマーである二重連続構造をなす実質的に非孔質の二つの相を含む。この複合材料は、水相にラジカル重合性のエチレン系不飽和極性種を、そして油相にラジカル重合性のエチレン系不飽和疎水性モノマーを含むマイクロエマルジョンから製造される。該マイクロエマルジョンはさらに界面活性剤を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水相及び油相を有するマイクロエマルジョンの光開始重合生成物を含む、実質的に非孔質の二重連続構造を有する高分子複合材料であって、前記マイクロエマルジョンが、下記(a)～(e)：

- (a) 水2～40重量%；
  - (b) 下記(1)～(4)、
  - (1) 実質的に油不溶性のラジカル重合性又は共重合性の極性モノマー；
  - (2) 油不溶性又は水溶性及び油溶性のラジカル重合性又は共重合性の極性オリゴマー；
  - (3) 水溶性且つ油溶性のラジカル重合性又は共重合性モノマー；
  - (4) これらの混合物；
- から成る群より選択されたラジカル共重合性のエチレン系不飽和極性種2～60重量%；
- (c) ラジカル共重合性のエチレン系不飽和疎水性モノマー15～85重量%；
  - (d) (1)成分(b)の極性種及び成分(c)のモノマーとは共重合しない、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びこれらの混合物、
  - (2)成分(b)の極性種及び成分(c)のモノマーと共重合することができる、エチレン系不飽和かつ非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びこれらの混合物、(3)(1)と(2)の両方から成る群より選ばれた界面活性剤5～70重量%；並びに
  - (e) 親油性光開始剤0.01～5重量部；〔但し、前記(a)、(b)、(c)及び(d)の重量%は、それぞれマイクロエマルジョンの総重量を基準としたものであり、また(e)の光開始剤量は前記(a)、(b)、(c)及び(d)の総重量を基準としたものである〕を含んで成り、そして前記光開始重合生成物が実質的に非孔質の二重連続構造を有する前記高分子複合材料。
- 【請求項2】 下記(a)～(c)：
- (a) (1)水；
  - (2) 少なくとも1種のラジカル重合性のエチレン系不飽和極性モノマー又はオリゴマー；
  - (3) 必要に応じて水溶性ラジカル光重合開始剤；
  - (4) 必要に応じて水溶性ラジカル熱重合開始剤；
  - (5) 必要に応じて水溶性添加物；
  - (6) 必要に応じて無反応性極性オリゴマー；及び
  - (7) 必要に応じて補助溶剤；を含む水相；
  - (b) (1) 疎水性のラジカル重合性エチレン系不飽和モノマー；
  - (2) 重合性又は共重合性の極性種；
  - (3) 親油性ラジカル光重合開始剤；
  - (4) 必要に応じて親油性ラジカル熱重合開始剤；
  - (5) 必要に応じて架橋剤；
  - (6) 必要に応じて連鎖移動剤；
  - (7) 必要に応じて無反応性極性オリゴマー；及び

- (8) 必要に応じて油溶性添加剤；を含む油相；並びに
- (c) 界面活性剤；を含むマイクロエマルジョン。

【請求項3】 前記マイクロエマルジョンが、成分1(b)、1(c)及び1(d)の総重量に対して0.1～1重量部の水溶性ラジカル光重合開始剤をさらに含む請求項1記載の高分子複合材料又は請求項2記載のマイクロエマルジョン。

【請求項4】 前記マイクロエマルジョンが、水溶性架橋剤、pH調整剤、電解質、染料、顔料、医薬品に活性な化合物、生理学的に活性な化合物、補助溶剤、非共重合性極性オリゴマー及びこれらの混合物から成る群より選ばれた水溶性添加剤をさらに含む、請求項1もしくは3記載の高分子複合材料又は請求項2もしくは3記載のマイクロエマルジョン。

【請求項5】 下記工程(a)～(c)：

- (a) (1)水；
  - (2) 少なくとも1種のラジカル重合性のエチレン系不飽和極性モノマー又はオリゴマー；
  - (3) 必要に応じてラジカル光重合開始剤；
  - (4) 必要に応じてラジカル熱重合開始剤；
  - (5) 必要に応じて水溶性添加物；
  - (6) 必要に応じて補助溶剤；及び
  - (7) 必要に応じて無反応性極性オリゴマー；
- を含む第一の混合物を不活性雰囲気中で調製する工程；
- (b) (1) 少なくとも1種の疎水性のラジカル重合性エチレン系不飽和モノマー；
  - (2) ラジカル光重合開始剤；
  - (3) 必要に応じてラジカル熱重合開始剤；
  - (4) 必要に応じて架橋剤；
  - (5) 必要に応じて連鎖移動剤；及び
  - (6) 必要に応じて無反応性極性オリゴマー；
- を含む第二の混合物を調製する工程；並びに
- (c) 不活性雰囲気下、穏やかに攪拌しながら、界面活性剤の存在において前記第一の混合物を前記第二の混合物中に混入してマイクロエマルジョンを形成する工程；
- を含むマイクロエマルジョンの製造方法。

【請求項6】 (a)請求項5に記載の方法でマイクロエマルジョンを製造する工程；及び(b)前記マイクロエマルジョンに放射線を照射して高分子複合材料を形成する工程；を含む、実質的に非孔質の二重連続構造を有する高分子複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実質的に非孔質の二重連続構造を有する高分子材料に関する。実質的に非孔質の二重連続(bicontinuous)構造とは、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とがどちらも連続しており、しかも各々の相がそれぞれのバルク特性を示す構造である。また、本発明は、水相、油相の両方にラジカル重合性モノマーが存在するマイクロエマルジョン、そのようなマイ

クロエマルジョンの製造方法、及びそれから高分子材料を製造する方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロエマルジョンは、適当な界面活性剤混合物〔通常は、石鹸のような界面活性剤及び短鎖アルコールのような補助界面活性剤(cosurfactant)〕によって安定化された水/油系コロイド分散体である。安定性が純粋に速度論に由来する慣例の乳濁エマルジョンとは対照的に、マイクロエマルジョンは熱力学的に安定であり、接触によって自発的に形成する。連続媒体中に分散している球形液滴の大きさが小さい(約10nm)ので、光学的に透明である。Encyclopedia of Polymer Science Engineering; Wiley: New York 1987 Vol. 9, p. 718を参照されたい。

【0003】マイクロエマルジョンはマクロエマルジョンやミニエマルジョンとは異なる。乳濁液として通常知られているマクロエマルジョンは、不混和性の2種の液体を含む熱力学的に不安定な混合物であって、一方の液体が、100nmよりも大きな直径を示す細かい液滴を形成して他方の液体中に分散しているものである。マクロエマルジョンは濁っており、通常は乳白色をしている。ミニエマルジョンは、長鎖脂肪アルコール又はn-アルカンのような補助界面活性剤とイオン性界面活性剤とを含む混合物を用いて調製される、2種の不混和性液体を含有する不透明で熱力学的に不安定なエマルジョンである。平均液滴径100~500nmのミニエマルジョンを調製するためには比較的高い機械的剪断力が必要である。

【0004】マイクロエマルジョンは、水中油形(水連続型)、油中水形(油連続型)又は二重連続形であることができる。二重連続マイクロエマルジョンでは、油相と水相とが連続ドメインとして共存し、その界面に界面活性剤分子が位置している。二重連続マイクロエマルジョン系における水、油及び補助界面活性剤(通常、短鎖アルコール)は、それぞれ純成分の速度に匹敵する速度で拡散する。

【0005】原則として、ビニルモノマーのラジカル重合は、水中油形(o/w)、油中水形(w/o)又は二重連続マイクロエマルジョンの分散相又は連続相のいずれかにおいて達成することができる。Kuoら(Macromolecules, 1987, 20, p. 1216)は、o/w型マイクロエマルジョンの分散相においてスチレンを重合することについて記載している。また、Candauら(米国特許第4, 681, 912号明細書)は、w/o型マイクロエマルジョンの分散相において水溶性モノマーを重合することについて記載している。Chew及びGan(J. Polym. Sci.: Polym. Chem., 1985, 23, p. 2225)は、ポリマーマトリックス中に水を分散させたw/o型エマルジョンの連続相としてのメチルメタクリレートを重合しようとした。しかしながら、得られたポリマーが二重連続構造をとって

いるという証拠はまったく認められていない。Stoffer及びBone(J. Dispersion Sci. Technol., 1980, 1, p. 37)もまた、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ペンタノール及び水をさらに含有する系における連続相としてのメチルメタクリレートを重合したことについて報告している。

【0006】Shahら(欧州特許出願第391, 343号)は、水性マイクロエマルジョンの分散相としての、例えばアクリレート系モノマーを重合して非常に小さいポリマー粒子を製造することについて記載している。Pugra(J. Colloid Interface Sci., 1990, Vol. 137, p. 308)は、モノマーの一方(アクリル酸)が水相において著しく可溶性を示すアクリル酸/スチレン系マイクロエマルジョンの重合について論じている。得られたコポリマーは、ポリスチレンブロック体の中にアクリル酸単位が離散してランダムに分布している形態を成している。

【0007】上記の文献は、重合を開始させる熱的方法を教示しているにすぎない。これら文献の中で、両方の相が固体である二重連続構造を有するポリマー、又は疎水性ポリマーと親水性ポリマーとが両方の相において共存する二重連続ポリマーを、しかもマイクロエマルジョンの重合によって製造することについて記載しているものはない。

【0008】Price(米国特許第5, 151, 217号明細書)は、特異な付加重合性カチオン界面活性剤の存在下で、スチレン、アクリレート又はメタクリレートのアルキルエステルのような疎水性モノマー及び架橋剤を含む二重連続マイクロエマルジョンを製造することについて記載している。Priceの目的は、光重合法によって、分離プロセスに使用できる固体ポリマーを製造することであった。ラジカル重合性モノマーを水相と油相の両方に存在させるマイクロエマルジョンの重合法や製造法、或いはいずれかの相に極性モノマーを使用することについては何ら記載がない。最後に、生成物ポリマーは、二つの固体相ではなく、一つの固体相と一つの液体相とを示すものである。

【0009】二重連続マイクロエマルジョンの光重合についてはCheungらによる報告がある(Langmuir, 1991, Vol. 7, pp. 1378ff. 及び2586ff.)。スチレン/水系のマイクロエマルジョンから多孔質ポリスチレン膜が得られている。メタクリル酸メチル/アクリル酸系マイクロエマルジョンを界面活性剤を存在させた場合とさせない場合とで重合し、どちらの場合も良好な機械的安定性を有する多孔質ポリマー固体が得られたとされている。報告によると、これらの系では極性モノマーが用いられているが、顕微鏡検査では、得られた共重合材料は単相多孔質系を示している。

【0010】本発明の譲受人に譲渡されている欧州特許出願公開第0 432 517号公報によると、生物学

的に活性な物質をさらに含有する二重連続マイクロエマルジョンの疎水相を光重合することで、多孔質の膜、フィルム又はビーズを形成することが記載されている。しかし、親水相におけるモノマーの重合については何ら記載も特許請求もされていない。

【0011】米国特許第5,238,992号明細書(uluboddin)は、親水相と疎水相を両方含有するマイクロエマルジョンから製造された、多孔性を制御した複合材料及びマイクロエマルジョンポリマーブレンドについて記載している。このマイクロエマルジョンは、親水相中に界面活性剤系、任意補助溶剤及び親水性モノマーを含み、そして疎水相中に疎水性モノマーを含むものとして調製されている。得られたブレンドは、ミクロン領域及びサブミクロン領域の両方において気孔を示し、また水中油形又は油中水形のいずれと比べてもマイクロエマルジョンが二重連続形の場合には多孔性が高くなるのが普通である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】当該技術分野では、実質的に非孔質の二重連続構造を有するポリマーが製造できることも、またそのようなポリマーに対するニーズも認識されていない。これらの実質的に非孔質の二重連続構造を有するポリマーは、マイクロエマルジョンの水性(水)相に含まれるラジカル重合性の親水性極性種と有機(油)相に含まれるラジカル重合性の疎水性モノマーとを同時に重合して、実質的に非孔質の二重連続相を有する2種の固体を有するポリマーを形成することによって得られる。

【0013】このような実質的に非孔質の二重連続構造を有するポリマーは、親水性ポリマーと疎水性ポリマーの両方のバルク特性が求められる用途に特に有用である。例えば、水分及び/又はバクテリアに対しては不透過性であると同時に水蒸気の輸送性が高い通気性フィルムが非常に望まれている。また、このようなポリマーにおいては、疎水性物質又は親水性物質のいずれかを捕捉したり、徐放したりすることができる。さらに、相の一方または両方の別のバルク特性が同時に発揮される利点を有する材料を製造することもできる。例えば、親水相に電解質を含有させることによって導電性にした粘着性のアクリレート型接着剤を製造することができる。

【0014】本発明は、固体の、実質的に非孔質の二重連続高分子材料及びそのような材料の製造方法、親水性ラジカル重合性極性種と疎水性ラジカル重合性モノマーを両方含むマイクロエマルジョン、並びにそのようなマイクロエマルジョンの形成方法を提供する。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の高分子複合材料は、実質的に非孔質の二重連続構造を有し、水相及び油相を有するマイクロエマルジョンの光開始重合生成物を含む。前記マイクロエマルジョンは、下記(a)～

(e) :

(a) 水約2～約40重量% ;

(b) ラジカル共重合性のエチレン系不飽和極性種約2～約60重量% ;

(c) ラジカル共重合性のエチレン系不飽和疎水性モノマー約15～約85重量% ;

(d) (1) 成分(b)の極性種及び成分(c)のモノマーとは共重合しない、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びこれらの混合物、

(2) 成分(b)の極性種及び成分(c)のモノマーと共重合することができる、エチレン系不飽和な非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びこれらの混合物、(3) (1)と(2)の両方から成る群より選ばれた界面活性剤約5～約70重量% ;並びに

(e) 親油性光開始剤約0.01～約5重量部 ; [但し、前記(a)、(b)、(c)及び(d)の重量%は、それぞれマイクロエマルジョンの総重量を基準としたものであり、また(e)の光開始剤量は前記(a)、

(b)、(c)及び(d)の総重量を基準としたものである]を含んで成る。前記重合生成物は、どちらも実質的に非孔質の固体である二重連続構造の二重相を有する。

【0016】本発明の特異な二重連続ポリマー系は、マイクロエマルジョンの水相と有機相の両方においてラジカル重合性種を同時重合した結果得られるものである。各相における同時重合時に、水相と有機相は、互いに結合した連続ドメイン状態で共存する。それらが二重連続性である。

【0017】こうして、水相における重合が親水性バルク特性を有する親水性ポリマーをもたらす一方、油相における重合が疎水性バルク特性を有する疎水性ポリマーをもたらす。同時重合が起こるため、親水性ポリマーと疎水性ポリマーの両方を有する実質的に非孔質の高分子複合材料が得られる。いずれか一方のポリマーが分散相となることは実質的に皆無であり、どちらのポリマーも実質的に連続したドメインとして共存し、その結果得られる複合材料は実質的に非孔質且つ二重連続性となる。この高分子複合材料は二つの固体相を有し、一方の親水性ポリマーと他方の疎水性ポリマーとが実質的に非孔質の二重連続構造として共存する。

【0018】特定の理論に限定されるものではないが、本発明の高分子複合材料は、マイクロエマルジョンを重合した際に形成される形態として疎水性連続相と親水性連続相の両方を有する。疎水性連続相は疎水性モノマーが重合する際に形成され、親水性連続相は親水性モノマーが重合する際に形成される。重合して得られたマイクロエマルジョン組成物は、連続した疎水性と連続した親水性との両方の特性を示し、疎水性ポリマーの溶剤も親水性ポリマーの溶剤も、重合して得られたマイクロエマ



ルジョン組成物を溶解することはどちらもできない。

【0019】溶媒和に抵抗できる機械的集結を形成するように重合時に組み合わせられる独立した疎水性ポリマー及び親水性ポリマーがあるかどうかや、疎水性モノマー及び親水性モノマーが共重合した領域において化学的共有性の集結を形成するように疎水性モノマーと親水性モノマーとがいくらかは共重合しているかどうかについては、現在のところわかっていない。

【0020】本発明の高分子複合材料の形態は、正確な形態が分子レベルで記述できない場合であっても、相の一方が分散しており他方が連続である二相形複合材料とは異なる。というのは、本発明の組成物は、疎水性ポリマー相の連続性によるバルク特性と親水性ポリマー相の連続性によるバルク特性とが両立するからである。「二重連続構造」は、疎水性連続相による特性と親水性連続相による特性とが両立する重合後のマイクロエマルジョンの形態を記述するための用語である。

【0021】本発明の方法もまた、得られる高分子複合材料の形態にとって重要である。混合物が重合時に安定なマイクロエマルジョンとして残存し、しかも得られた高分子複合材料が構造集結性を示すためには、どちらの種類のモノマーも迅速に重合する必要がある。重合の際にマイクロエマルジョンの形態を「凍結」又は安定なままにし且つマイクロエマルジョンの相分離を最小限に止め、実質的に非孔質の高分子複合材料を得ることを可能にする迅速且つ制御可能な重合方法は、光開始剤及び電磁輻射線を使用するラジカル重合方法である。比較として、ある種の条件下では、米国特許第5,238,992号明細書(Outubuddin)に例示されたモノマーを用いた熱開始ラジカル重合条件下で実質的に非孔質の高分子複合材料を形成することは可能ではあるが、熱開始反応を制御できる能力には限りがある。重合反応速度の制御が難しいため、熱誘発重合方法では得られる高分子複合材料の形態が変わってしまう恐れがある。本発明は、重合の際のマイクロエマルジョン(引いては、得られる重合後のマイクロエマルジョン)の形態が、熱開始法と比べて光開始法による方が制御しやすく、本発明の高分子複合材料の所望の形態を達成することができるので、光重合法を採用する。

【0022】意外なことに、光開始重合法を採用すると、本発明の所望の実質的に非孔質の複合材料が確実に形成される。光重合法が非常に信頼できる理由は、重合を開始するために温度を変更する必要がないこと、重合が制御可能であること(例えば、電磁輻射線が照射されている場合に限り重合が起こる)、そして光重合法は光重合時のマイクロエマルジョンの相分離を最小限に止めること、である。

【0023】さらに、米国特許第5,238,992号明細書は、熱開始重合法を使用すると多孔質ポリマーブレンド及び複合材料が優先的に形成されることについて

記載している。本発明は、熱開始重合法ではなく、光重合法によって調製した実質的に非孔質の二重連続構造を有する高分子複合材料を提供することによって、多孔質のブレンドや複合材料を排除するものである。

【0024】本明細書における用語「実質的に非孔質の」とは、複合材料中の気孔又は開放空間が直径0.1 $\mu$ mを上回るレベルでは存在しないことを意味する。「実質的に非孔質の」は、米国特許第5,238,992号明細書及びOutubuddinらの「Preparation and Characterization of Porous Polymers from Microemulsions」(ACS Symposium Series 384の第5章, Polymer Association Structures, American Chemical Society, 1989)に記載されているマイクロメートルレベルにある多孔質構造とは明確に区別される。

【0025】水相は、水と、少なくとも1種のラジカル共重合性エチレン系不飽和極性種、例えば、モノマー及び/又はオリゴマーとを含む。この水相は、必要に応じて、無反応性極性オリゴマー添加剤、ラジカル重合性光化学賦活架橋剤、補助溶剤、水溶性ラジカル光重合開始剤、水溶性ラジカル熱開始剤並びに(電解質、染料及び医薬品的に活性な物質から成る群より選ばれた添加剤のような)水溶性官能性添加剤から成る群より選ばれた成分を1種以上さらに含むことができる。

【0026】本明細書における用語「極性」とは、測定可能な双極子モーメントを示す種を意味し、また用語「オリゴマー」とは、反復単位を2個以上、最大で約2000個まで有する高分子種を意味する。

【0027】有機相は、少なくとも1種のラジカル重合性のエチレン系不飽和疎水性モノマー、ラジカル重合性のエチレン系不飽和極性モノマー及び油溶性のラジカル光重合開始剤を含む。この有機相は、必要に応じて、無反応性極性オリゴマー添加剤、得られる組成物のバルク特性に寄与することができる油溶性架橋剤、油溶性連鎖移動剤、油溶性ラジカル熱開始剤並びに(可塑剤、染料、医薬品的に活性な物質及び粘着付与剤から成る群より選ばれたような)油溶性官能性添加剤から成る群より選ばれた成分を1種以上さらに含むことができる。

【0028】マイクロエマルジョンの第三の主要成分は、非イオン性又はイオン性(例、アニオン性又はカチオン性)、好ましくはアニオン性又は非イオン性であることができる相溶性の界面活性剤である。適当であれば、有機相及び水相のいずれにも溶解しないが、実質的に非孔質の二重連続構造を有する最終高分子複合材料内部に配置されうる添加剤や充填剤(例えば、ウェブ、スクラムもしくはシリカ、活性カーボンブラック又は繊維状フィラー)を含有させてもよい。

【0029】水相、有機相及び界面活性剤を組成する成分をいずれの順序で混合しても透明なマイクロエマルジョンが自発的に形成する。次いで、そのマイクロエマルジョンを適当な金型内にキャストし、電磁輻射線を照射

して迅速にラジカル重合させてもよいし、マイクロエマルジョンを支持体上に塗布し、その支持体上で電磁放射線を照射して迅速にラジカル重合させてもよいし、或いはマイクロエマルジョンをシート又はメッシュ状の強化材、例えばスクリーンなど、を包含するようにキャストし、電磁放射線を照射して迅速にラジカル重合させてもよい。これらの各種方法において、「迅速に」とは、重合の際にマイクロエマルジョンの形態が実質的に変わることなく、高分子複合材料内に実質的に非孔質の二重連続構造が得られるように重合が起こることを意味する。

【0030】好ましくは、電磁放射線は、マイクロエマルジョン中の光開始剤を活性化し、マイクロエマルジョン中のモノマー及び／又はオリゴマーの同時重合を可能にする紫外線である。得られた実質的に非孔質の二重連続構造を有する高分子複合材料は、使用した疎水性モノマーの作用によって粘着性にも不粘着性にもすることができる。また、この系の全体特性は、水相及び有機相の両方における成分によって調整することができる。

【0031】本発明の高分子複合材料の実質的に非孔質の二重連続構造は、走査型電子顕微鏡によって検査することができる。ミクロン及びサブミクロンレベルでは、例えば図4の走査型電子顕微鏡写真にあるように、本発明の高分子複合材料中には気孔又は開放空間がまったく無いことがわかる。

【0032】本発明の特徴は、親水性ポリマー（マイクロエマルジョンの水相において重合）のバルク特性と、疎水性ポリマー（マイクロエマルジョンの油相において重合）のバルク特性とが共存する点にある。本発明の別の特徴は、本発明の複合材料が、従来の疎水性ポリマーを親水性ポリマーのバルク特性で改善すること、及びその逆、を可能にする点にある。

【0033】本発明の利点は、高分子複合材料のどちらの相も、複合材料中で連続性の途切れている分散相にはなっていないことである。本発明の別の利点は、迅速な光開始重合法が実質的に非孔質の高分子複合材料をもたらすことである。

#### 【0034】I. 水相

重合開始前に、マイクロエマルジョンの水相は、水、ラジカル（共）重合性のエチレン系不飽和極性種、必要に応じて水溶性開始剤、及び、必要に応じて水溶性添加剤を含む。

##### I. a. 水

本発明のマイクロエマルジョンはマイクロエマルジョンの総重量基準で約2～約40重量%、好ましくは約5～約30重量%、そして、最も好ましくは約6～約20重量%の水を含む。好ましくは、マイクロエマルジョンは脱イオン水を含む。

#### 【0035】I. b. ラジカル（共）重合性のエチレン系不飽和極性種

本発明の水相は、水に加えて、ラジカル重合性のエチレ

ン系不飽和極性種を含む。このような極性種は油相中に実質的に不溶性であるモノマー、油不溶性モノマー以外の極性モノマー（即ち、水溶性且つ油溶性であるモノマー）、及び極性オリゴマー（即ち、油相中に実質的に不溶性である親水性オリゴマー又は水溶性且つ油溶性であるオリゴマー）から成る群より選択される。このようなモノマーは油相中に実質的に不溶性である極性モノマー及び油不溶性モノマー以外の極性モノマー（即ち、水溶性且つ油溶性モノマー）から成る群より選択される。

【0036】マイクロエマルジョンは、高分子複合材料の所望の性質により、マイクロエマルジョンの総重量基準で約2～約60重量%、好ましくは約5～約50重量%、そして、最も好ましくは約8～約40重量%の必要な極性種を累積的に含む。

#### I. b. 1. 極性のエチレン系不飽和ラジカル（共）重合性オリゴマー

油相中に実質的に不溶性である、又は、水溶性且つ油溶性である有用な極性のエチレン系不飽和ラジカル（共）重合性オリゴマーは、制限するわけではないが、ポリエチレンオキシドアクリレート、ポリエチレンオキシドジアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、N-ビニルピロリドンマクロマー及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。ポリエチレンオキシドアクリレート及びジアクリレートが好ましい。最も好ましいオリゴマーは、入手容易性及び配合容易性の理由から、ポリエチレンオキシドアクリレートを含む。有用なオリゴマーは、通常、実質的に非孔質の二重連続構造を有する高分子複合材料の最適な物性（例えば、吸水性、非孔質性、強度）のために、約100～約100,000、好ましくは約100～約60,000、そして最も好ましくは約100～約5000の数平均分子量を有する。

#### 【0037】I. b. 1.1. 実質的に油不溶性のラジカル（共）重合性のエチレン系不飽和極性モノマー

第一のタイプの極性モノマーは、油相中に実質的に不溶性である水溶性のラジカル（共）重合性のエチレン系不飽和極性モノマーである。「実質的に油不溶性（油相中に不溶性）」及び「水溶性」の両方は、モノマーが油相中において約0.5重量%未満の溶解度を有し、且つ、水相中の濃度に対する油相中の濃度といった所定の温度（好ましくは約25℃～35℃）での分配比が約0.005未満を示すことを意味する。このようなモノマーは非イオン性、例えば、アクリルアミドであっても又はイオン性であってもよい。非イオン及びイオン性モノマーの混合物を使用してもよい。これらの基準に適合するイオン性モノマーは、制限するわけではないが、ステレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、ナトリウム-2-アクリルアミド-2-メ



チルプロパンスルホネート、4, 4, 9-トリメチル-4-アゾニア-7-オキサ-デス-9-セン-1-スルホネート、N, N-ジメチル-N-(β-メタクリルオキシエチル)アンモニウムプロピオネートベタイン、トリメチルアミンメタクリルアミド、1, 1-ジメチル-1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)アミンメタクリルアミド及び必要な溶解度要件を有する他の両性イオン性のエチレン系不飽和モノマー、それらの混合物等から成る群より選択されたものを含む。好ましい油不溶性の極性モノマーは、配合の容易性及び重合したときの所望の物性の理由から、アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。

【0038】I. b. 111 I. b. 111以外のラジカル(共)重合性のエチレン系不飽和極性モノマー

当業界に知られる多くの極性モノマーは水及び油の両方にある程度の溶解度を示す。それらは油相中に約0.5%以上の溶解度を有し、且つ、水相での濃度に対する油相での濃度の所定の温度(好ましくは約25℃~30℃)での分配比が約0.005以上を示す。本発明のマイクロエマルジョンの油相及び水相の間に分配可能な有用な極性のエチレン系不飽和のラジカル(共)重合性モノマーは、制限するわけではないが、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、(メト)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メト)アクリレート、イタコン酸、スチレンスルホン酸、N-置換アクリルアミド、N, N-二置換アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。好ましい極性の分配可能なモノマーは、(メト)アクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。最も好ましい極性の分配可能なモノマーは、それらが高分子複合材料に付与する物理強度のような好ましい性質の理由から、アクリル酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチルアクリルアミド及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。

【0039】I. c. 水溶性開始剤

水相は、必要に応じて、光開始剤と、光開始剤及び熱開始剤の混合物とから成る群より選択された水溶性のラジカル重合開始剤を更に含んでよい。

I. c. 1. 水溶性光開始剤

本発明に有用な水溶性光開始剤は輻射線(通常、紫外線)に暴露されたときにフリーラジカルを発生する光開

始剤であり、それは親水性モノマー、親油性モノマー、

(共)重合性オリゴマー、及び、存在する場合には下記の(共)重合性界面活性剤の(共)重合のための開始剤として作用する。有用な水溶性光開始剤は、制限するわけではないが、イオン部分、親水性部分又はその両方により置換されたベンゾフェノン；イオン部分、親水性部分又はその両方により置換されたチオキサントン、及び、4-置換基がイオン又は親水性部分である4-置換-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)フェニルケトンから成る群より選択されたものを含む。このようなイオン又は親水性部分は、制限するわけではないが、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びカルボン酸塩の基から成る群より選択された部分を含む。有用な水溶性のベンゾフェノンは、制限するわけではないが、4-トリメチルアミノメチルベンゾフェノン塩酸塩及びベンゾフェノン4-メタンスルホン酸ナトリウムから成る群より選択されたものを含む。有用な水溶性のチオキサントンは、制限するわけではないが、3-(2-ヒドロキシ-3-トリメチルアミノプロポキシ)チオキサントン塩酸塩、3-(3-トリメチルアミノプロポキシ)チオキサントン塩酸塩、チオキサントン3-(2-エトキシスルホン酸)ナトリウム塩、及び、チオキサントン3-(3-プロポキシスルホン酸)ナトリウム塩から成る群より選択されたものを含む。有用な水溶性のフェニルケトンは、制限するわけではないが、(2-ヒドロキシ-2-プロピル)(4-ジエチレングリコールフェニル)ケトン、(2-ヒドロキシ-2-プロピル)(フェニル-4-ブタンカルボキシレート)ケトン、及びそれらの水溶性塩から成る群より選択されたものを含む。好ましい水溶性光開始剤は4-トリメチルアミノメチルベンゾフェノン塩酸塩である。

【0040】水相は、マイクロエマルジョン中の全ての(共)重合性種100重量部を基準に、約0.05~約1重量部、好ましくは約0.1~約1重量部の光開始剤を、使用されるときには含む。

I. c. 11. 任意の水溶性熱開始剤

本発明に有用な水溶性熱開始剤は、親水性モノマー、親油性モノマー、(共)重合性オリゴマー、及び、存在する場合には(共)重合性界面活性剤の(共)重合を開始する、熱に晒されたときにフリーラジカルを発生する開始剤であり、下記に詳細に記載する。これらの熱開始剤はモノマーの完全な重合に懸念がある場合に光開始剤の補助としてのみ使用される。適切な水溶性熱開始剤は、制限するわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及びそれらの混合物；酸化還元開始剤、例えば、メタ重亜硫酸ナトリウム及び重亜硫酸ナトリウムから成る群より選択されるような還元剤と上記の過硫酸塩との反応生成物；並びに4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノン酸及びその可溶性塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩)から成る群より選択

13

されたものを含む。好ましい水溶性熱開始剤は過硫酸アンモニウムである。好ましくは、殆ど水溶性熱開始剤は約50℃～約70℃の温度で使用され、一方、酸化還元タイプの開始剤は約30℃～約50℃の温度で使用される。使用されるときに、水溶性熱開始剤はマイクロエマルジョン中の(共)重合性種100重量部を基準に約0.05～約1重量部、好ましくは約0.1～約1重量部を含む。

#### 【0041】I. d. 水溶性添加剤

水相は、特定の性質及び/又は外観を有する高分子複合材料を製造するために、必要に応じて種々の水溶性添加剤を更に含んでよい。各々の添加剤は所望の最終製品を製造するように選択される。例えば、もし導電性ポリマーが望まれるならば、電解質が加えられうる。もし着色ポリマーが望まれるならば、染料が加えられうる。有用な添加剤の例は、制限するわけではないが、水溶性架橋剤(例えば、メチレンビスアクリルアミド)、pH調整剤、電解質、染料、顔料、医薬品的に活性な化合物、生理学的に活性な化合物、補助溶剤、非共重合性極性オリゴマー、それらの混合物等から成る群より選択されたものを含む。制限するわけではないが、特に、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む電解質は、高分子複合材料が導電性であることが望ましいときに、本発明の種々の配合物で有用であることが判明した。水相の全ての100重量部を基準に、最大で約5重量部までの電解質が含まれてよく、好ましくは約0.5重量部～約3重量部が含まれる。

【0042】添加剤として有用な非共重合性の極性オリゴマーは、制限するわけではないが、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリエチレングリコール、ポリ(オキシエチレン)アルコール、ポリ(エチレンイミン)及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。このようなオリゴマーは得られた高分子複合材料のバルク特性に影響を与えるように、例えば、該材料に親水性を付与するように加えられる。通常の補助溶剤は、制限するわけではないが、約1～約8個の炭素原子を有する脂肪族アルコール(例えば、グリセリン)、ポリエーテル(例えば、ブチルセロソルブ(商標)、ブチルカルビトール(商標)、ヘキシルセロソルブ(商標)及びヘキシルカルビトール(商標)であって、全てUnion Carbideから市販)、及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。

【0043】水相に加えられる本質的に全ての有機の水溶性添加剤はマイクロエマルジョンの有機相中で特定の溶解度を示すことは容易に理解されるであろう。各々の添加剤は水相及び有機相の間にその独自の分配比を有する。このため、特に指示がないかぎり、水相の上記の構成成分は有機相中にも存在し、そして、その性質に影響を与えるであろう。これまで記載してきた添加剤の各々

14

及び全ての特定の分配比を定量化することは、本発明の理解及び実施に必要なない。

#### II. 油相

用語「有機相」、「油相」及び「親油相」は本明細書中で相互互換的に使用される。重合開始前に、マイクロエマルジョンの油相は、疎水性ラジカル(共)重合性モノマー、ラジカル(共)重合性極性モノマー、油溶性開始剤、及び、必要に応じて反応性の親油性添加剤を含む。

#### 【0044】II. a. 疎水性ラジカル(共)重合性モノマー

本発明のマイクロエマルジョンの親油相中において有用な疎水性のラジカル重合性のエチレン系不飽和モノマーは、制限するわけではないが、アクリル酸若しくはメタクリル酸の約C<sub>1</sub>～約C<sub>18</sub>アルキルエステル、即ち、アクリル酸若しくはメタクリル酸と約C<sub>1</sub>～約C<sub>18</sub>アルコールから誘導されたエステルから成る群より選択されたものを含む。好ましいアクリル(メト)アクリレートはイソノニルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。最も好ましいアルキルアクリレートモノマーはエチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート及びそれらの混合物から成る群より選択されたものである。

【0045】有機相は、得られる高分子複合材料のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を変更するために、上記のアルキルアクリレートモノマーと共重合可能であるラジカル重合性エチレン系不飽和モノマーを必要に応じて更に含む。好ましいモノマーはスチレン、アクリロニトリル、及びビニルエステル(例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート及びビニルネオペンタノエート等)から成る群より選択されたものを含み、最終の固体の二重連続ポリマーの所望の性質によりモノマーが選択される。本発明の二重連続マイクロエマルジョンは、それから製造されて得られる高分子複合材料に充分な強度及び凝集性を付与するために、マイクロエマルジョンの総重量基準で、約15～約85重量%、好ましくは約25～約75重量%、そして、最も好ましくは約30～約65重量%の疎水性モノマーを含む。上記で述べたように、マイクロエマルジョン中の各構成成分の組成パーセントはコポリマーの所望の性質を基礎に当業者により決定されるであろう。以下の実施例及び図1～3の相図は構成成分の比の選択がどのようになされるかを更に説明し、且つ例示するものである。

#### 【0046】II. b. ラジカル(共)重合性極性モノマー

上記のように、マイクロエマルジョンの有機相/水相間

で有機物質が分配するため、マイクロエマルジョンの有機相は、使用される場合、上記の I. b. 11. 及び I. b. 111. で記載したラジカル重合性極性モノマーを一部含むであろう。その中に記載された各モノマーはその独自の分配比を示し、その列挙は本発明の理解及び実施のために必要ではない。

#### I I. c. 油溶性開始剤

油相は油溶性のラジカル光重合開始剤（光開始剤）を含み、そして、必要に応じて更に熱開始剤を含む。

##### 【0047】I I. c. 1. 油溶性光開始剤

本発明により有用な油溶性光開始剤は輻射線（通常、紫外線）に暴露されたときにフリーラジカルを発生するものであり、それは親水性モノマー及び／又はオリゴマー、親油性モノマー、及び、存在する場合には（共）重合性界面活性剤の（共）重合のための開始剤として作用する。有用な光開始剤は、制限するわけではないが、1) ミヒラーケトン及びベンジル又はベンゾフェノンの混合物であって、好ましくは約 1 : 4 の重量比である、2) 米国特許第 4, 289, 844 号に記載のクマリンベースの光開始剤系、及び、好ましくは、3) ジメトキシフェニルアセトフェノン及び／又はジエトキシアセトフェノンをベースとする系から成る群より選択されたものを含む。油溶性光開始剤は、最初は有機相の一部としてマイクロエマルジョン中に含まれる。照射時に発生したフリーラジカルは水及び有機相の両方でモノマーの（共）重合並びに（共）重合性界面活性剤の（共）重合を行う。有機相は、マイクロエマルジョンの全（共）重合性種 100 重量部を基準に、約 0.01 ~ 約 5 重量部の油溶性光開始剤を含む。

##### 【0048】I I. c. 11. 任意の油溶性熱開始剤

油溶性熱開始剤は、重合反応を完了するために、上記に記載のような光重合工程に次いで、必要に応じて、本発明の二重連続ポリマーの製造において使用されてよい。本発明に有用な油溶性熱開始剤は、熱に晒されたときにフリーラジカルを発生する開始剤であって、それは親水性モノマー、オリゴマー、親油性モノマー、及び、存在する場合には重合性界面活性剤の（共）重合を開始するものであり、それを下記に詳細に説明する。適切な油溶性熱開始剤は、制限するわけではないが、V a z o 64（商標）（2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル））及び V a z o 52（商標）（2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルペンタンニトリル））（両方とも du P o n t から入手可能）のようなアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシドのような過酸化化合物、及びそれらの混合物から成る群より選択されるものを含む。好ましい油溶性熱開始剤は 2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）である。

【0049】有機相は、マイクロエマルジョン中の（共）重合性化合物の総重量 100 重量部を基準に、約 0 ~ 約 5 重量部、通常には約 0.05 ~ 約 5 重量部、好

ましくは約 0.1 ~ 約 5 重量部の油溶性熱開始剤を、もし使用されるならば、含む。

#### I I. d. 任意の反応性親油性添加剤

有機相は、必要に応じて、1 種以上の更なるラジカル反応性構成成分を更に含んでよく、それらは、制限するわけではないが、油溶性架橋剤、連鎖移動剤及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。有用な架橋剤の例は、制限するわけではないが、ジビニルベンゼン；1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 8-オクタンジオールジアクリレートから成る群より選択されるような約 C<sub>4</sub> - 約 C<sub>8</sub> アルキルジアクリレート；及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。好ましい架橋剤は 1, 6-ヘキサジオールジアクリレートである。架橋剤は、もし加えられるならば、最終のポリマーの物性、例えば、凝集強度を変える。有機相は、全油相 100 重量部を基準に、約 0 ~ 約 75 重量部又はそれ以上、通常には約 0.1 ~ 約 75 重量%の架橋剤を、もし使用されるならば、必要に応じて更に含む。使用される架橋剤の量はポリマーの物性、例えば、溶剤中への不溶性、弾性率及び内部強度を決定する。このような用途では、有機相は、通常、油相 100 重量部を基準に、約 5 ~ 約 75 重量部の架橋剤を含む。当業者は所望の物性を得るために適切な架橋剤の量を決定することができ、そして、このような当業者は本発明の配合物において使用されうる架橋剤の実際上の上限はないことを理解するであろう。

【0050】有機相は必要に応じて更に連鎖移動剤を含む。有用な連鎖移動剤の例は、制限するわけではないが、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。存在するときに、好ましい連鎖移動剤はイソオクチルチオグリコレートである。油相は、もし使用されるならば、全ての油相 100 重量部を基準に、最大で約 0.5 重量部までの連鎖移動剤、通常には、約 0.01 ~ 約 0.5 重量部、好ましくは約 0.05 ~ 約 0.2 重量部の連鎖移動剤を更に含んでよい。

#### I I. e. 任意の無反応性親油性添加剤

油相は、必要に応じて、1 種以上の無反応性油溶性添加剤を更に含む。多種の無反応性油溶性添加剤はマイクロエマルジョン中に含まれてよい。これらの材料は最終のポリマー系が特定の物性又は外観を有して製造されるように加えられる。このような任意の親油性添加剤の例は、制限するわけではないが、当業界によく知られる 1 種のフタル酸エステルのような可塑剤から成る群より選択されたものを含む。油相は、もし使用されるならば、油相 100 重量部を基準に約 0 ~ 約 20 重量部、通常には約 5 ~ 約 20 重量部、好ましくは約 8 ~ 約 15 重量部の可塑剤を含む。

#### 【0051】界面活性剤

マイクロエマルジョンを調製するために本発明に使用される非イオン及びイオン（アニオン及びカチオン）界面活性剤を下記に議論する。界面活性剤はマイクロエマルジョン中に存在するモノマーと共重合性であっても又は非共重合性であってもよい。界面活性剤は、得られる高分子複合材料が水にあまり過敏性にならないように、共重合性であることが好ましい。水への耐性が必要ないときには、非共重合性界面活性剤は、その一般的に低いコストの理由から好ましい。

#### 1. 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤は、通常、有機脂肪族若しくはアルキル芳香族疎水性化合物と親水性であるアルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシドの縮合生成物である。遊離水素が存在するカルボキシ、ヒドロキシ、アミド又はアミノ基を有する殆どあらゆる疎水性化合物はエチレンオキシドと縮合して非イオン界面活性剤を形成することができる。縮合生成物のエチレンオキシド鎖の長さは、所望の疎水性及び親水性成分のバランス（親水性—疎水性バランス、即ち、HLB）を達成するように調整される。界面活性剤のHLBは、界面活性剤の親水性（求水性又は極性）及び疎水性（求油性又は無極性）基のサイズ及び強さのバランスの表現したものである。マイクロエマルジョンを調製するために本発明に有用な非イオン界面活性剤のHLBは約6～約19、好ましくは約9～約18、そして、最も好ましくは約10～約16である。有用な非イオン界面活性剤は、非（共）重合性の非イオン界面活性剤、エチレン系不飽和の共重合性の非イオン界面活性剤及びそれらの混合物から成る群より選択されたものを含む。

#### 【0052】 1. a. 非共重合性の非イオン界面活性剤

特に有用な無反応性の非イオン界面活性剤は、制限するわけではないが、上記に規定したHLBを達成するように、直鎖状または分枝鎖状の高級脂肪族アルコール、例えば、約8～約20個の炭素原子を含む脂肪族アルコールと約3～約100モルの、好ましくは約5～約40モルの、最も好ましくは約5～約20モルのエチレンオキシドとが縮合した縮合生成物から成る群より選択されるものを含む。このような非イオンのエトキシ化脂肪族アルコール界面活性剤の例はUnion CarbideのTergitol（商標）15-Sシリーズ及びICIのBrilj（商標）界面活性剤である。Tergitol（商標）15-S界面活性剤は $C_{11}-C_{18}$ 第二級アルコールポリエチレングリコールエーテルを含む。Brilj（商標）58界面活性剤はポリオキシエチレン（20）セチルエーテルであり、そして、Brilj（商標）76界面活性剤はポリオキシエチレン（10）ステアリルエーテルである。他の適切な無反応性非イオン界面活性剤は、制限するわけではないが、上記に規定したHLBを達成するように、直鎖状または分枝鎖状の約6～12個の炭素原子を含むアルキルフェノール1モルとエチ

レンオキシド約3～約100モル、好ましくは約5～約40モル、最も好ましくは約5～約20モルとのポリエチレンオキシド縮合物から成る群より選択されたものを含む。無反応性の非イオン界面活性剤の例はRhône-PoulencのIgepal（商標）CO及びCAシリーズである。Igepal（商標）CO界面活性剤はノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールを含む。Igepal（商標）CA界面活性剤はオクチルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールを含む。

10

【0053】使用可能な無反応性非イオン界面活性剤の別のグループは、制限するわけではないが、約6～約19、好ましくは約9～約18、最も好ましくは約10～約16のHLB値を有するエチレンオキシド及びプロピレンオキシド若しくはブチレンオキシドのブロックコポリマーから成る群より選択されたものを含む。このような非イオンブロックコポリマー界面活性剤の例はBASFのPluronic（商標）及びTetronic（商標）シリーズの界面活性剤である。Pluronic（商標）界面活性剤はエチレンオキシド—プロピレンオキシドブロックコポリマーを含む。Tetronic（商標）界面活性剤はエチレンオキシド—プロピレンオキシドブロックコポリマーを含む。更なる他の満足される無反応性非イオン界面活性剤は、制限するわけではないが、約6～約19、好ましくは約9～約18、そして最も好ましくは約10～約16のHLBを有する、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル及びポリオキシエチレンステアレートから成る群より選択されたものを含む。このような脂肪酸エステル非イオン界面活性剤の例はICIのSpan（商標）、Tween（商標）、Myrl（商標）界面活性剤である。Span（商標）界面活性剤は $C_{12}-C_{18}$ ソルビタンモノエステルを含む。Tween（商標）界面活性剤はポリ（エチレンオキシド） $C_{12}-C_{18}$ ソルビタンモノエステルを含む。Myrl（商標）界面活性剤はポリエチレンオキシドステアレートを含む。

20

30

40

50

#### 【0054】

#### 1. b. エチレン系不飽和共重合性非イオン界面活性剤

本発明のマイクロエマルジョン中に含ませるのに適切な非イオン界面活性剤はエチレン系不飽和共重合性非イオン界面活性剤であり、制限するわけではないが、一般式  $R-O-(R'O)-[EO]_{(n-1)}-CH_2CH_2OH$

（式中、Rは（約 $C_2$ —約 $C_{18}$ アルケニル、アクリリル、アクリリル（約 $C_1$ —約 $C_{10}$ ）アルキル、メタクリリル、メタクリリル（約 $C_1$ —約 $C_{10}$ ）アルキル、ビニルフェニル、ビニルフェニレン（約 $C_1$ —約 $C_6$ ）アルキルから成る群より選択され； $R'O$ は2個以上の炭素原子、好ましくは3個又は4個の炭素原子を有するエポキシ化合物から誘導された二価のアルキレンオキシ基か

19

ら成る群より選択され、例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等及びそれらの混合物から成る群より選択され；Eは二価のエチレン基であり；mは約5～約100の整数を表し；nは約5～約100の整数を表し；mとnの比は約20：1～約1：20である。）に該当するものから成る群より選択されたものを含む。m及びnの比を変化させると、重合性界面活性剤のHLBが変化する。本発明の非イオン界面活性剤に必要なHLBは約6～約19であり、好ましくは約9～約18であり、そして最も好ましくは約10～約16である。このような共重合性の非イオン界面活性剤の例はアルキレンポリアルコキシエタノール界面活性剤であり、PPG Industriesから商品名Mazon BSN（商標）185、186及び187で入手可能である。Mazon BSN（商標）界面活性剤はアルキレンポリアルコキシエタノールを含む。

#### 【0055】 2. アニオン界面活性剤

アニオン界面活性剤は、通常、（約C<sub>8</sub> - 約C<sub>20</sub>）アルキル、アルキルアリール及びアルケニル基から成る群より選択された疎水性部分、及び、スルフェート、スルホネート、ホスフェート、ポリオキシエチレンスルフェート、ポリオキシエチレンスルホネート、ポリオキシエチレンホスフェート並びに、このようなアニオン基のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び第三級アミノ塩から成る群より選択されたアニオン基を含む。疎水性部分として（約C<sub>8</sub> - 約C<sub>18</sub>）アルケニルポリオキシプロピレン若しくは（約C<sub>8</sub> - 約C<sub>18</sub>）アルケニルポリオキシブチレン及びポリオキシエチレンスルフェートのアニオン基を含む特定のエチレン系不飽和共重合性界面活性剤も本発明においてマイクロエマルジョンを製造するのに有用である。本発明に有用な更なるアニオン界面活性剤を下記に記述する。

#### 【0056】 2. a. 無反応性アニオン界面活性剤

本発明において使用されることができ無反応性アニオン界面活性剤は、制限するわけではないが、（約C<sub>8</sub> - 約C<sub>20</sub>）アルキル若しくはアルキルアリールスルフェート若しくはスルホネート、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム（Stepan Co. からPolystep（商標）B-3として市販）及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（Rhône-PoulencからSiponate（商標）DS-10として市販）；ポリオキシエチレン（約C<sub>8</sub> - 約C<sub>20</sub>）アルキル若しくはアルキルフェノールエーテルスルフェートであって、界面活性剤中のエチレンオキシド繰り返し単位が約30単位を下回り、好ましくは約20単位を下回り、最も好ましくは約15単位を下回るもの、例えば、Stepan Co. から市販のPolystep（商標）B-1及びRhône-PoulencのAilpal（商標）EP110及び115；燐酸の（約C<sub>8</sub> - 約C<sub>20</sub>）アルキル若しくはアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エチル

20

モノエステル及びジエステル並びにその塩であって、界面活性剤中のエチレンオキシド繰り返し単位が約30単位を下回り、好ましくは約20単位を下回り、最も好ましくは約15単位を下回るもの、例えば、GAFのGafac（商標）PE-510及びGafac（商標）RE-610から成る群より選択されたものを含む。

#### 【0057】

2. b. エチレン系不飽和共重合性アニオン界面活性剤  
本発明のマイクロエマルジョン中に含ませるのに適切な

アニオン界面活性剤は、制限するわけではないが、式  

$$R-O-(R'O)_n-(EO)_{m-1}-CH_2CH_2X$$
 （式中、Rは（約C<sub>2</sub> - 約C<sub>18</sub>）アルケニル、アクリリル、アクリリル（約C<sub>1</sub> - 約C<sub>10</sub>）アルキル、メタクリリル、メタクリリル（約C<sub>1</sub> - 約C<sub>10</sub>）アルキル、ビニルフェニル及びビニルフェニレン（約C<sub>1</sub> - 約C<sub>6</sub>）アルキルから成る群より選択され；R'Oは2個以上の炭素原子、好ましくは3個又は4個の炭素原子を有するエポキシ化合物から誘導された二価のアルキレンオキシ基、例えば、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等及びこのようなアルキレンオキシ基の混合物から成る群より選択され；Eは二価のエチレン基であり；mは約5～約100の整数を表し；nは約5～約100の整数を表し；mとnの比は約20：1～約1：20である。）のエチレン系不飽和共重合性界面活性剤から成る群より選択されたものを含む。m及びnの比を変化させると、重合性界面活性剤のHLBが変化する。本発明のアニオン共重合性界面活性剤に必要なHLBは、X-基を除いて、約3～約16である。Xはスルホネート、スルフェート、ホスフェート及びこのようなアニオン基のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩又は第三級アミノ塩から成る群より選択されたアニオン基である。このような共重合性のアニオン界面活性剤の例はPPG Industries, Inc. のMazon（商標）SAM 211である。

#### 【0058】 1. カチオン界面活性剤

本発明において有用なカチオン界面活性剤は、制限するわけではないが、少なくとも1個のより高い分子量の基及び2個又は3個のより低い分子量の基が共通の空素原子に結合してカチオンを形成した第四級アンモニウム塩から成る群より選択されたものを含む。ここで、電気的にバランスさせるアニオンはハロゲン化物（臭化物、塩化物等）、アセテート、ニトリット及び低級アルコシルフェート（メトスルフェート等）から成る群より選択される。空素上のより高分子量の置換基はしばしば高級アルキル基であり、約10～約20個の炭素原子を含み、そして、より低分子量の置換基は約1～約4個の炭素原子の低級アルキル、例えば、メチル又はエチルであることができ、それは場合によっては、例えば、ヒドロキシ等で置換されていてもよい。1個以上の置換基がアリール部分を含んでもよく、また、アリール、例えば、ベン



ジルやフェニルで置換されていてもよい。約1〜約4個の炭素原子の低級アルキル、例えば、メチル又はエチルであって、ポリオキシエチレン部分のような低級ポリアルコキシ部分により置換されており、ヒドロキシ末端基を含み、そして、一般式 $-R(CH_2CH_2O)_{n-1}CH_2CH_2OH$ （式中、 $-R$ は窒素と結合した $C_{1-4}$ の二価のアルキル基であり、そして、 $n$ は約1〜約15の整数を表す。）に該当するものは可能な低分子量置換基に含まれる。別には、末端のヒドロキシルを有するこのような低級ポリアルコキシ部分の1個又は2個が、上記の低級アルキルを通して第四級窒素に結合されるのではなく、第四級窒素に直接結合されてもよい。本発明での使用に有用な第四級ハロゲン化アンモニウム界面活性\*

\* 剤の例は、制限するわけではないが、Akzo Chemical Inc. からのメチルビス（2-ヒドロキシエチル）ココアンモニウムクロリド又はオレイルアンモニウムクロリド（それぞれ、Ethoquad（商標）C/12及びO/12）及びメチルポリオキシエチレン（15）オクタデシルアンモニウムクロリド（Ethoquad（商標）18/25）から成る群より選択されたものを含む。

【0059】本発明のマイクロエマルジョンにおける典型的な成分濃度（重量%）は以下の表1の通りである。

【0060】

【表1】

マイクロエマルジョン	有用	好適	最適
疎水性モノマー	15-85%	25-75%	30-65%
水	2-40%	5-50%	8-40%
極性種	2-60%	5-50%	8-40%
界面活性剤	5-70%	7-50%	9-35%

【0061】表1における数値は、いずれも概算値を示すものである。これらの数値は、マイクロエマルジョンの総重量に対する重量%を表す。各成分の濃度は、全体が100%となるように選定される。

#### 【0062】マイクロエマルジョンの製造方法

本発明のマイクロエマルジョンの製造方法は、激しい攪拌をほとんど必要とすることなく自発的にマイクロエマルジョンが形成するので、比較的簡単である。しかしながら、油溶性光開始剤を疎水性モノマーに予め溶解し、且つすべての水溶性添加剤又は油不溶性イオン性モノマー又は水溶性光開始剤を水に予め溶解して、溶液を形成しておくことが望ましい。次いで、この疎水性モノマー混合物及び水溶液を、極性モノマー、界面活性剤及び他のすべての添加剤と混合して、経時変化しても相分離することのない透明で均質なマイクロエマルジョンを製造する。熱を使用する必要はなく、ほとんどの混合工程がほぼ室温（20〜30℃）で好適に実施される。

【0063】本発明の一相系の透明なマイクロエマルジョンと二相系の濁ったエマルジョンとの間の相転移を図1〜図3に示す。これらの図は、ある特定のマイクロエマルジョンについて、親水性重合性相、疎水性重合性相及び界面活性剤（重合性又は非重合性）の濃度に関する三相図を示すが、これらは例示にすぎない。

【0064】図1は、本発明の好ましい組成物について透明なマイクロエマルジョン領域と濁ったエマルジョン領域とを示す相図である。この組成物では、界面活性剤はPPG Industriesより市販されている重合性アニオン界面活性剤、Mazon（商標）SAM211であり、親水性の重合性相は、ポリオキシエチレンアクリレート（PEOA）、脱イオン水及び塩化カリウムを重量比68:30:2で含む混合物

であり、そして疎水性の重合性相は、イソボルニルアクリレート及びアクリル酸を重量比85:15で含む混合物である。図1の斜線領域は、本発明による有用なマイクロエマルジョンが得られた濃度範囲を示す。

【0065】図2は、本発明の好ましい組成物について透明なマイクロエマルジョン領域と濁ったエマルジョン領域とを示す相図である。この組成物では、界面活性剤はUnion Carbideより市販されている非重合性非イオン界面活性剤、Tergitol（商標）15-S-12であり、親水性の重合性相は、ポリオキシエチレンアクリレート、脱イオン水及び塩化カリウムを重量比68:30:2で含む混合物であり、そして疎水性の重合性相は、イソボルニルアクリレート及びアクリル酸を重量比85:15で含む混合物である。図2の斜線領域は、本発明による有用なマイクロエマルジョンが得られた濃度範囲を示す。

【0066】図3は、本発明の好ましい組成物について透明なマイクロエマルジョン領域と濁ったエマルジョン領域とを示す相図である。この組成物では、界面活性剤は非重合性カチオン界面活性剤、Ethoquad（商標）C/12であり、親水性の重合性相は、ポリオキシエチレンアクリレート、脱イオン水及び塩化カリウムを重量比68:30:2で含む混合物であり、そして疎水性の重合性相は、イソボルニルアクリレート及び $\alpha$ -ビニルピロリドンを重量比85:15で含む混合物である。図3の斜線領域は、本発明による有用なマイクロエマルジョンが得られた濃度範囲を示す。

【0067】マイクロエマルジョンが得られたならば、当業者には周知の技法により電磁放射線を照射することによってラジカル重合を開始させて重合を起こさせる。ローラーコーティング、ディップコーティング、ナイフ



コーティング又は押出コーティングなど常用のいずれかの手段により可撓性の担体ウェブ上にマイクロエマルジョンを塗布した後、当該技術分野で周知のように窒素雰囲気を使用するなど、不活性雰囲気（すなわち、酸素を含まない雰囲気）において重合する。

【0068】紫外線を実質的に透過するが酸素は透過しないプラスチックフィルム、好ましくはマイクロエマルジョンと接触する表面にシリコン系剥離剤を有するポリエステルフィルムにマイクロエマルジョンを組み合わせた後、用いた光開始剤が吸収する波長範囲のUV光を発する蛍光型紫外線ランプを使用し、このフィルムを通してマイクロエマルジョンを照射することによって、空气中でマイクロエマルジョンを重合させることもできる。市販されている数種類のランプを使用することができる。これらの中には、中圧水銀灯や低強度蛍光灯があり、それぞれ各種の発光スペクトルを有し、また280～400nmの間に発光極大を示す。便宜上、発光の90%が300～400nmの範囲にあり且つ極大が約351nmにある市販の蛍光ブラックライトを利用することが好ましい。

【0069】一般に、全照射線量は約200～700ミリジュール/cm<sup>2</sup>にすべきである。重合の最大効率及び速度は、使用した光活性化合物の吸収特性及び照射源の放射特性の関係式によって示される。好ましい光開始剤である2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-アセトフェノン（2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン及びベンジルジメチルケタールとしても知られている）を使用した場合には、放射線の約75%以上が300～400nmの間にあることが好ましい。

【0070】光重合は、不活性雰囲気中で実施することもできるが、米国特許第4, 303, 485号明細書に記載されているように組成物中に被酸化性スズ化合物を含有させることによって対酸素許容性を向上させることができる。光重合法の一つとして、最初に、波長が約280～500nmで平均光強度が0.01～20ミリワット/cm<sup>2</sup>の電磁放射線をマイクロエマルジョンに照射した後、波長が約280～500nmで平均光強度が20ミリワット/cm<sup>2</sup>よりも高い電磁放射線を照射する方法がある。

【0071】好ましい光重合法は、約351nmの電磁放射線でマイクロエマルジョンを十分な時間照射して約680ミリジュール/cm<sup>2</sup>を与える方法である。この場合には約10分間の光重合時間が必要である。このマイクロエマルジョンを照射する紫外線エネルギー量は、製造要件によって連続的に与えても、パッチ的で与えてもよい。マイクロエマルジョンの重合を周囲条件下で行ってもよい。周囲温度、周囲圧力及び周囲湿度が許容できる。

【0072】重合が完了したならば、必要に応じて、対流炉や赤外線源を使用した蒸発法により過剰な水分を除

去してもよい。

#### 試験法

##### 導電率の測定法

4点プローブ式の抵抗測定法によりポリマーの導電率を測定した。等しい間隔D（cm）を置いた4本の金属ピンをバネによってポリマー試料に押し当てた。外側のピンに強度I（アンペア）の電流を流した。内側のプローブ間の電圧降下量V（ボルト）を測定した。抵抗率は下式で算出される。

$$10 \quad \text{抵抗率} (\Omega \text{ cm}) = 2 \pi D V / I$$

導電率は下式で算出される。

$$\text{導電率} = 1 / \text{抵抗率}$$

参考文献：L. J. van der Pauw, Philips Res. Repis.

16 (1961) 187; J. Hornstra and L. J. van der Pauw, J. Electronics and Control 7 (1959) 169.

##### 【0073】略号及び商標

本明細書では以下の略号と商標を使用している。

Comp. ; 比較例

DI水 ; 脱イオン水

20 IBOA ; イソボルニルアクリレート

IOA ; イソオクチルアクリレート

MMA ; メチルメタクリレート

AA ; アクリル酸

NVP ; N-ビニルピロリドン

AcM ; アクリルアミド

KAA ; アクリル酸カリウム

Mazon <sup>TM</sup> SAM 211 ; PPG Industries社製のアルキレンポリアルコキシルスルフェート界面活性剤

KCl ; 塩化カリウム

30 PEOA ; ポリ（エチレンオキシド）アクリレート又はポリ（オキシエチレン）アクリレート

M.W. ; 分子量

Tergitol <sup>TM</sup> 15-S-12 ; Union Carbide 社製のエトキシ化脂肪アルコール界面活性剤

Texapon <sup>TM</sup> L100 ; Henkel社製のラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤

Siponate <sup>TM</sup> DS10 ; Rhone-Poulenc 社製のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤

40 Gafac <sup>TM</sup> RE610 ; GAF 社製のアルキルポリ（エチレンオキシ）エチルホスフェート界面活性剤

Polystep <sup>TM</sup> B-1 ; Stepan Chemical 社製のアンモニウムアルキルフェノールエトキシレートスルフェート界面活性剤

Alipal <sup>TM</sup> EP110 ; Rhone-Poulenc 社製のアンモニウムアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールスルフェート界面活性剤

##### 【0074】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。特に断らないかぎり、これらの実施例及び明細書残部に

おける部、パーセント、比率、等はすべて重量を基準としたものである。

#### 実施例1～6

実施例1～6は、重合性及び非重合性のアニオン界面活性剤によって製造された重合性の水相（親水相）と油相（疎水相）を有するマイクロエマルジョンを例1するものである。

#### 【0075】実施例1

200ミリリットルのジャーの中で、7.5グラムの脱イオン水に0.5グラムの塩化カリウム（KCl）を含む溶液を室温で調製した。この溶液に9.4グラムのアクリル酸（AA）と22.2グラムのポリ（エチレンオキ

\*キシド）アクリレート（PEOA）を加えて親水相を調製した。次いで、その親水相に48.0グラムのイソボルニルアクリレート（IBOA）と12.5グラムのMazon™ SAM 211界面活性剤とを混合して、透明なマイクロエマルジョンを得た。

#### 実施例2～6

実施例2～6のマイクロエマルジョンは、実施例1に記載した成分及び量の代わりに以下の表2に表示した成分及び量を使用したことを除いて、実施例1と同様に調製した。

#### 【0076】

#### 【表2】

実施例	重量 %					
	1	2	3	4	5	6
IBOA	48.0	35.5	33.4	32.9	32.5	31.8
AA	9.4	8.1	---	5.8	5.7	5.5
NVP	---	---	16.5	---	---	---
PEOA***	22.2	27.8	22.7	26.4	26.0	24.8
脱イオン水	7.4	12.2	10.0	11.6	11.4	10.9
KCl	0.5	---	0.7	0.8	0.7	---
Mazon™ SAM211*	12.5					
Texapon™ L100*		18.4				
Siponate™ DS10*			16.7			
Polystep™ B-1*				22.5		
Alipal™ BP110*					23.7	
Gafac™ RE610*						27.0

【0077】\*パーセントはすべてマイクロエマルジョンの総重量を基準とする。

\*\*Polystep™ B-1及びAlipal™ EP110のアニオン界面活性剤は、マイクロエマルジョンの調製に使用する前に、105℃の炉内で約10～15時間乾燥して活性を100%とした。Mazon™ SAM 211、Texapon™ L100、Siponate™ DS10及びGafac™ RE610のアニオン界面活性剤はそのまま使用した。Mazon™ SAM 211は共重合性アニオン界面活性剤である。Texapon™ L100、Siponate™ DS10、Polystep™ B-1、Alipal™ EP110及びGafac™ RE610は、非共重合性アニオン界面活性剤である。

\*\*\* PEOAの数平均分子量=750

#### 【0078】実施例7～14

実施例7～14は、共重合性及び非共重合性の非イオン界面活性剤によって製造された重合性の水相（親水相）と油相（疎水相）を有するマイクロエマルジョンの製法を例示するものである。これらのマイクロエマルジョンは、実施例1に記載した成分及び量の代わりに以下の表3に表示した成分及び量を使用したことを除いて、実施例1と同様に調製した。

#### 【0079】

#### 【表3】

実施例	重量 %							
	7	8	9	10	11	12	13	14
IBOA	47.1	46.1	47.4	42.6	44.8	39.4	44.1	47.4
AA	9.3	9.0	9.2	8.3	8.7	7.7	8.6	9.2
PEOA***	23.5	22.8	23.3	21.1	22.1	19.5	21.9	23.3
脱イオン水	5.8	5.7	5.8	5.3	5.5	4.9	5.5	5.8
KCl	0.5	0.5	---	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
BSN™ 186*	13.8							
Igepal™ CAG30*		15.9						
Tergitol™ 15-S-12*			14.3					
Pluronic™ L64*				22.2				
Tetronic™ 1304*					18.4			
Twcnn™ 20*						19.2		
Myrj™ 52*							19.2	
Brij™ 58*								13.8

【0080】\*パーセントはすべてマイクロエマルジョンの総重量を基準とする。

\*\* BSN™ 186は、PPG Industries社製の共重合性非イオン界面活性剤であり、そのまま使用（すなわち、使用前に乾燥しない）した。表3の残りの非イオン界面活性剤は非共重合性非イオン界面活性剤であり、これらについてもそのまま使用（すなわち、使用前に乾燥しない）した。

\*\*\* PEOAの数平均分子量=750

【0081】実施例15及び16

実施例15及び16は、非共重合性カチオン界面活性剤によって製造された重合性の親水相と疎水相を有するマイクロエマルジョンの製法を例示するものである。これらのマイクロエマルジョンは、実施例1と同様に調製したものであるが、但し、アクリル酸の代わりにN-ビニルピロリドン（NVP）を使用し、しかも以下の表4に表示した成分及び量を使用した。

【0082】

【表4】

実施例	重量 %	
	15	16
IBOA	31.3	35.6
NVP	8.0	7.1
PEOA***	14.7	31.3
脱イオン水	15.3	3.6
KCl	---	0.7
Bthoquad™ C/12*	30.7	
Bthoquad™ 18/25*		21.7

【0083】\*パーセントはすべてマイクロエマルジョンの総重量を基準とする。

\*\*カチオン界面活性剤はそのまま使用（すなわち、使用前に乾燥しない）した。

\*\*\* PEOAの数平均分子量=750

【0084】以下の実施例17～25は、マイクロエマルジョンの重合による二重連続構造を有する高分子複合材料の製法を説明するものである。

マイクロエマルジョンの重合による二重連続構造を有するポリマーの製法

実施例17

200ミリリットルのジャーの中で、8.8グラムの脱イオン水に0.5グラムのKClを含む溶液を室温で調製した。この溶液に、9.4グラムのAAと20.8グラムのPEOAを加えて親水相を形成させた。次いで、この親水相に、47.7グラムのIBOAと、12.5グラムのMazon™ SAM 211界面活性剤と、0.3グラムのベンジルジメチルケタール光開始剤とを混合して透明なマイクロエマルジョンを得た。その後、この透明なマイクロエマルジョンを、リリースライナーを有する一對のガラスで固定された5cm×15cm×2mmのセルの中に注入した。次いで、マイクロエマルジョンを含むセルに、6cm離れたところから1.9mJを発生するGeneral Electric社製F40BL型の40ワットUV光を室温で20分間照射して重合を起こさせた。重合後、4点プローブ式抵抗測定法によると表5に示したようにポリマー固体は導電性を示し、高分子複合材料が二重連続構造をとっていることを示唆した。

【0085】実施例18～24では、上記の方法に従い表5に記載した成分を混合してマイクロエマルジョンを調製し、そしてそのマイクロエマルジョンから固体ポリ

マーを調製した。親水性及び疎水性の二重連続高分子複合材料による粘着性及び非粘着性のポリマーをこの方法で製造した。

#### 比較例25

比較例25は、二重連続ではないポリマーの製法を例示するものである。実施例17の手順を採用したが、但 \*

\*し、脱イオン水を省いたのでマイクロエマルジョンが形成されなかった。得られたポリマーは、表5に示したように本質的に非導電性であった。

【0086】

【表5】

実施例	重量 % *								
	17	18	19	20	21	22	23	24	比較例25
IBOA	47.7	56.1			22.5		48.3	48.8	47.7
IOA			50.9	48.2	22.5				
MMA						45.2			
ベンジルジメチルケタール	0.3	0.5	0.5	0.5	0.3	0.8	0.5	0.5	0.3
脱イオン水	8.8	8.0	10.0	7.7	8.5	8.5	11.3	9.5	
KCl	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PEOA***	20.8	23.0		22.3	20.0	20.0			20.8
AA	9.4		12.4		9.0	9.0		11.5	9.4
NVP				7.8					
AcM								2.5	
KAA							13.3		
Mason SAM™211	12.5	13.8	25.7	15.0	16.0	16.0	26.1	26.7	12.5
*導電率×10 <sup>-7</sup>	22	170	263	197	12	5	10	112	0.06

【0087】\*パーセントはすべてマイクロエマルジョンの総重量を基準とする。

\*\* $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

\*\*\* PEOAの数平均分子量=750

【0088】実施例17及び24に従い得られたポリマーの形態を走査型電子顕微鏡SEM (Bedford, MA. のAmray 社から市販されている商品Amray 1810顕微鏡)で観察した。試料を液体窒素中で凍結破壊し、そしてスパッタリング装置 (Agawam, MA. のEnergy Beam Sciences社から市販されている商品Ultra-Spec 90 LVC スパッタリング装置)を用いて10 kVで4分間金-パラジウムをスパッタコーティングした。倍率は3000倍以上とした。

【0089】図4は、実施例17のポリマーのSEM顕微鏡写真を示したものである。実施例17のポリマーは、実質的に非孔質の形態を有する柔軟な非粘着性ポリマーである。直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上ある気孔や開放空間はまったく認められず、ポリマーは実質的に非孔質であった。図5は、実施例24のポリマーのSEM顕微鏡写真を示したものである。実施例24のポリマーは、実質的に非孔質の形態を有する柔軟性のない非粘着性ポリマーである。直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上ある気孔や開放空間はまったく認められず、ポリマーは実質的に非孔質であ

た。

【0090】比較のため、実施例24のポリマーを、米国特許第5,238,992号明細書 (Oatubuddin) の実施例に記載されている方法による熱誘発重合法で調製した。この高分子複合材料は、内部に大きなバブルが閉じ込められた柔軟性のない非粘着性ポリマーであった。このポリマーには開放空間が許容できないほど充填されており、実質的に非孔質ではなかった。

【0091】本発明を特別な実施態様との関連で説明したが、さらに変更が可能であることを理解されたい。本明細書中の特許請求の範囲は、ここに記載したものと化学的に均等であると当業者であれば認めるであろうそのような変型をすべて包含するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】界面活性剤が共重合性アニオン界面活性剤である本発明の好ましいマイクロエマルジョンについての相図を示す。

【図2】界面活性剤が非共重合性非イオン界面活性剤である本発明の好ましいマイクロエマルジョンについての相図を示す。

【図3】界面活性剤が非共重合性カチオン界面活性剤である本発明の好ましいマイクロエマルジョンについての相図を示す。

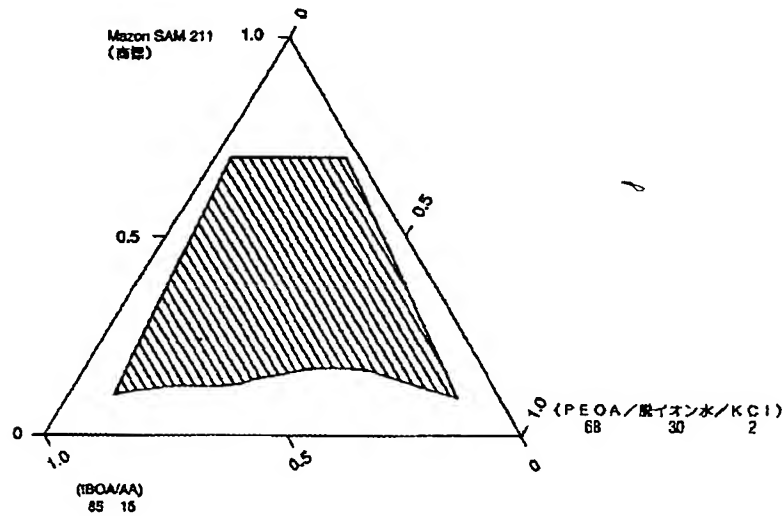
31

【図4】本発明の高分子複合材料の組織を示す図面に代わる走査型電子顕微鏡写真である。

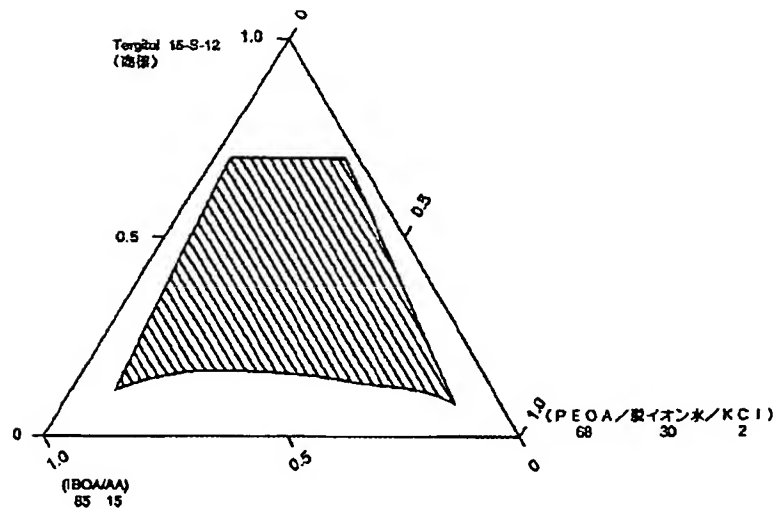
32

【図5】本発明の高分子複合材料の組織を示す図面に代わる走査型電子顕微鏡写真である。

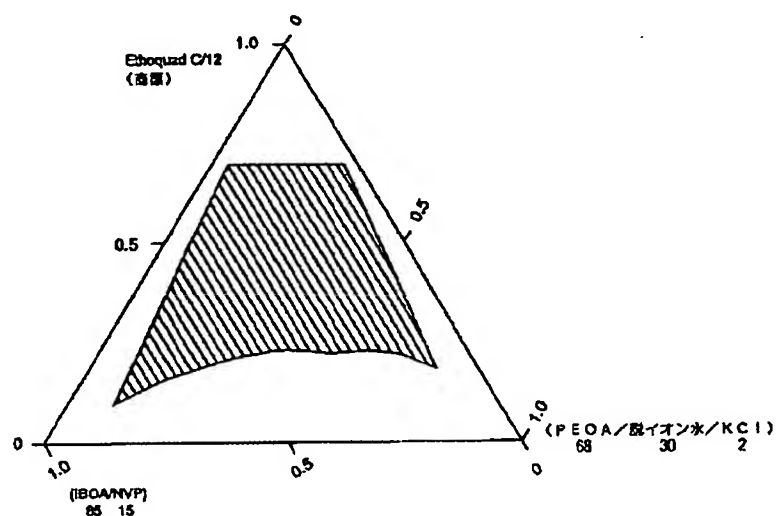
【図1】



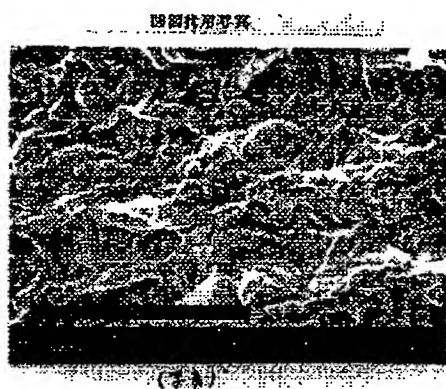
【図2】



【図3】

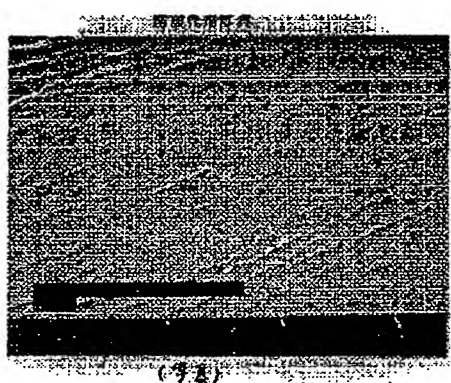


【図4】



写真

【図5】



写真



フロントページの続き

(72)発明者 チュン アイ. ヤング  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
セント ポール, スリーエム センター  
(番地なし)

